

Title	CONSTRUCTION OF A PRECISION CALORIMETER ADAPTED TO CONDENSED GASES FROM 1.8 K TO ROOM TEMPERATURE AND HERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOME SIMPLE MOLECULAR CRYSTALS
Author(s)	Atake, Tooru
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2122">https://hdl.handle.net/11094/2122</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

**[8]**

氏名・(本籍)	あ 阿	たけ 竹	とおる 徹
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	2913	号
学位授与の日付	昭和48年9月20日		
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	凝縮気体用熱量計の製作と簡単な分子結晶の熱力学的性質		
論文審査委員	(主査) 教授	千原 秀昭	
	(副査) 教授	宮沢 辰雄	教授 関 集三
	助教授	菅 宏	

論 文 内 容 の 要 旨

結晶内の分子運動の研究を行なう際、理論的取扱いの対象となるような簡単な分子結晶は融点、沸点が低く、室温で気体状態のものが多い。熱容量は最も重要な物性量の一つであるが、これらの物質の低温熱容量の精密な測定のためには複雑な装置が必要であって、その設計にあたってはいくつかの相反する要請を満たさねばならない。その為、市販の装置がないこともあって、世界的にもこの方面の研究はきわめて少ない。本研究ではまず極低温より室温に至る温度範囲で使用できる精密な熱量計の製作を目標とした。ついでこれにより亜酸化窒素とテトラメチルスズの熱量測定を行ない、これらの熱力学的諸性質を明らかにすることを旨とした。

装置は最も精度が高いとされる断熱ネルンスト型とした。測定系についても大幅に自動化を行ない実験要員の省力化をなしとげた。即ち断熱制御を自動化し、自動データ集録装置を完成した。蒸気圧測定系についてはブルドン管を導入し、精密な圧力測定を可能とした。この結果ほぼ目的を達することができた。即ち1.8Kより室温に至るひろい温度範囲で精密に動作し、世界的にみても最も優れた熱量計であることが確かめられた。

亜酸化窒素はN-N-Oの直線状分子構造をもち、最も簡単な分子結晶の一つである。極低温より沸点までの熱容量、蒸気圧、融解熱、蒸発熱等の測定を行なった。これより第三法則エントロピーを求め、結晶内で分子軸の向きの完全な乱れが凍結していることを確かめた。結晶内の分子運動について解析を行ない、harmonic近似がよく適用できることを確かめ、他の分子結晶N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等と比較検討した。また結晶内の分子運動を反映する結晶の蒸気圧について解析を行ない、熱量測定との解析とよく一致することを見出した。従来「前融解現象」とされてきた融点直下の異常比熱について、orientational disorderの生成という仮定をたて、これによりよく説明できることを明らかにした。

テトラメチルスズは球状対称の分子構造を持ち簡単な分子結晶のもう一つのタイプに属する。更に

メチル基の内部回転という自由度を有する。亜酸化窒素と同様精密な熱量測定及びその解析を行ない更にラマンスペクトルを得た。第三法則エントロピーよりメチル基の内部回転の障壁の高さは400 cal/mol以下であることをつきとめた。また前融解の異常比熱の解析から orientational disorder と格子欠陥の生成が同時に起っていることを見出し、それぞれの生成エネルギーの値を得た。

## 論文の審査結果の要旨

阿竹君の論文は、断熱ネルンスト型比熱用熱量計の設計ならびに製作と、これを使用して酸化二窒素およびテトラメチルスズの1.8Kより融点直上の液体領域に至る熱容量、蒸発熱等の熱力学的性質を決定し、これにもとづいてこれらの結晶における分子運動について論じたものである。凝縮気体の比熱の測定はこれを高精度で測定することは装置の設計、製作、運転上克服すべき困難な点が多く、世界的にもこの方面の実験的研究の行なわれている場所は非常に限られており、わが国では他にない。阿竹君は液体ヘリウムのポンプ領域である1.8Kより室温まで精度よく国際水準以上の測定を可能とする装置を製作した。その特徴は寒剤容器を2個備え安定した動作を得た点にある。

酸化二窒素はこれと同型のCOやN<sub>2</sub>などが固相で相転移を示すのに対して、相転移がなく、しかも残余エントロピーが $S_0 = 4.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と理論値より小さい値が報告され、固相内で分子の向きの乱れがあるとしても、その乱れが不完全なまゝ凍結したと考えられていた。今回の研究により従来の $S_0$ の値が $S_0 = 6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる可能性があることが示され、固相での相転移がないことも理解された。さらに融点直下で比熱が異常な上昇を示す現象を解析し、これが分子の配向に関する欠陥が格子内に生成し始めるためであるとして解釈ができることを示し、格子内で1個の欠陥を作るためのエンタルピーを決定した。これははじめて本研究で試みられた解析である。

テトラメチルスズについても同様な測定を行ない、N<sub>2</sub>Oの場合と合わせてOKにおける格子振動について論じ、また融点直下における異常比熱から配向性欠陥の生成熱を決定した。いずれの物質でも固相の相転移が存在しないことは見かけのみのことであって、単に転移点が融点よりすこし高くなっているに過ぎないことを示唆する実験的証拠を得たものと考えられる。

以上概述したように本論文は、わが国ではじめて高精度の凝縮気体用熱量計を製作し、これを用いて簡単な分子の結晶について熱物性の精密研究の道を開くとともにN<sub>2</sub>O、Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>結晶について広い温度はらいで、熱力学的性質を決定して固相における分子運動状態を解析し、配向性欠陥生成熱の考えにより異常比熱を説明した。よって本論文は理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。